Ueber besondere Zersetzungen, beobachtet bei den Mineralwässern zu Passy und Billazai.

In zwei Flaschen, jede ungefähr 20 Pfund Eisenwasser von Passy enthaltend, welches über ein Jahr in dem Keller der Centralapotheke zu Paris aufbewahrt worden war, fand Henry *) beim Oeffnen derselben das darin enthaltene Wasser, statt hell und klar, oder durch etwas Eisenoxyd leicht getrübt zu seyn, schwärzlich, mit einer Menge glänzender graulicher Blättchen und vielen darin schwimmenden voluminösen Flocken einer schleimigen Substanz. Das Wasser verbreitete einen starken modrigen Geruch, vermischt mit dem nach Schwefelwasserstoff.

Aus den angestellten Versuchen ergab sich, daß die glänzenden Blättchen, die zerrieben ein schwarzes Pulver gaben, aus Schwefeleisen bestanden. Das Wasser, woraus dieselben sich abgeschieden hatten, war sauer, etwas trübe, enthielt eine sehr merkliche Menge von Eisenoxydul gelöst, und gab durch Abrauchen unter anderen Substanzen viel Kalk-Sulfat, mit einer kleinen Menge Hyposulfat und eine in Alkohol unlösliche organische Substanz. Die schwärzliche schleimige Materie wurde zur Abscheidung des Schwefeleisens mit Wasser gerieben, ohne daß jedoch der Zweck völlig erreicht werden konnte.

Ausgetrocknet gab diese Materie graue Blättchen, welche durch Kochen in Wasser ihren vorigen Zustand zum Theil wieder erhielten. Im noch feuchten Zustande gab sie beim Erhitzen anfangs eine stinkende kaum saure Flüssigkeit, darauf Schwefel, hydrothionsaures Ammoniak, ein braunes Oel und ließ etwas voluminöse eisenhaltige Kohle zurück.

*) Journ. de Pharm. XIII. 208.

Gegen Ende der Zersetzung bemerkte man einen aromatischen, etwas bituminösen Geruch.

Durch langes Kochen mit Wasser gab diese Substanz eine Flüssigkeit, die schwefelsaures Eisen enthielt, hernach etwas organische Materie, die mit Sublimat und Alkohol einen weißen Niederschlag gab und sich beim Erhitzen wie auch durch Schwefelsäure verkohlte. Der aus schwarzen Flocken bestehende Rückstand lieferte bei Einwirkung einer starken Wärme azotisirte und geschwefelte Produkte.

Schwefelsäure verkohlte den größten Theil der Substanz und erzeugte schweflichte Säure und schwefelsaures Eisen.

Salzsäure löste sie zum Theil auf; die gelbe Flüssigkeit enthielt viel Eisen und etwas organische Materie, welche durch Abrauchen zu braunem Extracte austrocknete.

Salpetersäure bildete damit anfangs eine gelbe Flüssigkeit und röthlichte Flocken, die auf der Oberfläche sich hielten, beim längeren Erwärmen löste sich alles auf; durch Concentration erhielt man einen gelblichten Rückstand, der ein fettiges Ansehen und den Geruch eines mit Salpetersäure behandelten Oels hatte. Er enthielt etwas Sauerkleesäure und viel Eisen.

Durch Kochen dieser fettigen Substanz mit Wasser und reinem Kali erhielt man eine bräunliche Flüssigkeit, wobei sich etwas Ammoniak entwickelte und Spuren von alkalinischen Hydrosulfaten und Hyposulfaten sich bildeten. Durch Zusatz von Säuren entwickelte sich ein unangenehmer Geruch und die Flüssigkeit wurde farblos und leicht getrübt. Ein groser Theil der Substanz wurde nicht angegriffen, erst durch eine zweite Behandlung wurde fast alles aufgelöst. Abgeraucht wurde sie röthlich, darauf grün und roth, wahrscheinlich durch die Gegenwart von Eisen und Mangan. Alle diese Charaktere erinnern nur unvollkommen an die Eigenschaft eines dem Eyweiß analogen Körpers, viel weni-

ger als die von Vauquelin im Waſſer von Vichy gefundene Subſtanz. Es geht hieraus hervor, wie ſehr verſchieden alle dieſe in den Mineralwaſſern enthaltenen organiſchen Subſtanzen ſind. Uebrigens war die obige ſchon ſehr verändert: denn ſie iſt urſprünglich im Waſſer gelöſt und farblos.

Das Waſſer von Paſſy hatte hiernach in den Krügen eine Veränderung erlitten: denn nach den vortrefflichen Analyſen von Deyeux und Barruel und nach der Unterſuchung der alten Quelle nach Planche enthält dieſes Waſſer unter andern Subſtanzen viel Sulfat von Kalk, Bittererde und Eiſen, nach der Reinigung durch ein mehr oder weniger verlängertes Ausſetzen an der Luft, außerdem kohlenſaures Eiſen und eine organiſche Materie. Letztere wirkt nach H. auf einen Theil des Kalk-Sulfats und bildet daſſelbe in Schwefelkalk um, welcher das ſchwefelſaure Eiſen in Schwefeleiſen zerſetzt. Es ſcheint nicht ſo wahrſcheinlich, daß das ſchwefelſaure Eiſen direct durch die organiſche Subſtanz zerſetzt worden ſey: denn obgleich dieſe wirklich durch die Zerſetzung Schwefel gegeben hatte, ſo würde ſie doch kein Schwefelwaſſerſtoff und hierdurch Schwefeleiſen gegeben haben, denn die Hydrothionſäure präcipitirt das ſchwefelſaure Eiſen nur unter Einfluß von erdigen Carbonaten, wovon das Waſſer von Paſſy, nach den oben angeführten Analyſen, nur einige Spuren enthält. Dieſer Schwefel rührte übrigens größtentheils von dem Schwefeleiſen her, welches, ungeachtet des Abwaſchens, an der organiſchen Subſtanz hängen geblieben war. (Das Schwefeleiſen iſt ſchon in einigen Mineralwäſſern, obgleich ſehr ſelten, gefunden, und Longchamp hat daſſelbe in einem Niederſchlage aus dem Waſſer von Chaudesaigues erkannt. Die Erzeugung dieſes Körpers ſcheint aber in unſerem Falle nicht einen ähnlichen Urſprung zu haben).

H. ſtützt obige Meinung über die Bildung des Schwefeleiſens auch auf die Anſicht von Parmentier und Chevreul, daß nämlich in vielen Wäſſern und vorzüglich in den ſelenitiſchen, die Bildung der Hydroſulfate auf die Zerſetzung der Sulfate durch organiſche Subſtanzen beruhe, und Ch. hat bewieſen, daß in ſelenitiſchen Wäſſern, die lange Zeit mit vegetabiliſchen Subſtanzen in Berührung gebracht ſind, ſich Schwefelkalk erzeugt habe.

Eine ähnliche Beobachtung über die Bildung eines Schwefelwaſſers hat H. *) ſpäter bei einem Mineralwaſſer zu Villazai, einem Dorfe im Departement des Deux-Sèvres, gemacht, woſelbſt ſich drei Mineralquellen befinden, eine eiſenhaltige und zwei ſchwefelhaltige, die gleicher Natur zu ſeyn ſcheinen.

Seit einer Reihe von Jahren war daſelbſt die mit dem Namen Schwefelbrunnen bezeichnete Quelle bekannt und wurde häufig gegen Hautkrankheiten benutzt, wenn aber das Waſſer in der Nähe eines öffentlichen Waſchplatzes ſich mit dem dieſes letzteren, das nur aus dem Abfluſſe der Quelle beſtand, miſchte, ſo wurde daſſelbe dadurch ſo unrein, daß man mehrmals dieſen Waſchplatz unterdrücken mußte, und immer hatte es alsdann die ſchwefligten Eigenſchaften verloren; auch ſchrieben die Einwohner mit Recht die Wirkungen dieſes Waſſers der Vermiſchung mit dem des Waſchplatzes zu. Um dieſen für die Adminiſtration der Wäſſer ſo wichtigen Gegenſtand aufzuklären und die Urſache dieſer Phänomene aufzufinden, hat H., auf Erſuchen des Präfects des Departements, die verſchiedenen Wäſſer unterſucht und ließ zu dieſem Zwecke mehrere Flaſchen mit dem aus dem Waſchplatze und andere mit dem unmittelbar am Abfluſſe der Quelle geſchöpften Waſſer füllen.

*) Journ. de Pharm. XIII. 493.

Das am Abflusse aus der Quelle von der Vermischung mit dem am Waschplatze geschöpfte Wasser hatte einen faden, leicht salzigen Geschmack, keinen merklichen Geruch, völlige Durchsichtigkeit, die durch Kochen, wobei sich etwas weißes Pulver absetzte, kaum verschwand. Es machte den Veilchensyrup kaum grün.

10000 Grammen dieses Wassers enthalten nach der Analyse:

freie Kohlensäure . .	Spuren.	
salzs. Natron . . .	1,65 Gr.	
— Bittererde . . .	0,30 —	
schwefels. Natron . .	0,97 —	
— Bittererde . .	0,60 —	
— Kalk . . .	2,80 —	
kohlens. Kalk . . .	2,63 —	durch freie Kohlensäure als Doppelsalze im Wasser gelöst. Das Eisen wahrscheinlich im Zustande des Proto-Carbonates.
— Bittererde . .	0,21 —	
Eisen-Peroxyd . . .	0,20 —	
Kiesel- und Alaunerde .	0,80 —	
organische Materie { löslich — unlöslich in Folge der Zersetzung. }	Spuren.	
Reste von Vegetabilien Sand . .	0,11 Gr.	

Das aus dem Waschplatze (Schwefelbrunnen) geschöpfte Wasser hatte einen unangenehmen bitteren Geschmack, einen sehr deutlichen Geruch nach Schwefel und modrigem Wasser. Die Durchsichtigkeit verschwand schnell bei Berührung mit der Luft, wodurch das Wasser weißlicht wurde, und alsdann merkliche Spuren von Hyposulfiten enthielt und mit häutigen Blättchen einer besonderen organischen Substanz sich bedeckte. In jeder Flasche befand sich ein schwarzer Bodensatz dieser organischen Materie mit etwas Schwefeleisen.

Durch Kochen trübte sich das Wasser, setzte kohlensaure Erden ab und verbreitete einen Geruch nach gekochtem

Schminkbohnen. Es machte alsdann den Veilchensyrup stark grün und enthielt noch viel Hydrothionsäure im gebundenen Zustande.

In 10000 Grammen dieses Wassers hat die Analyse ergeben:

an flüchtigen Bestandtheilen:

Kohlensäure	2,0	Gr.
Hydrothionsäure, freie und gebundene	0,637	—
Stickstoff	unbestimmte Menge.	

An festen Bestandtheilen:

salzs. Natron	1,67 Gr.	mit dem beim Abrauchen verflüchtigten.
— Kali	merkliche Spuren.	
— Bittererde	desgl.	
unterschwefelicht. Natron / — — Kalk	wurden umgebildet in schwefels. Natron / Kalk	0,42 Gr.
schwefels. Natron		0,60 —
— — Kalk		0,26 —
phosphors. Natron oder Kalk		Spuren.
kohlens. Natron, wasserleeres		1,30 Gr.
— Kalk		3,00 —
— Bittererde		Spuren.
Kiesel- und Alaunerde		1,20 Gr.
Schwefeleisen und Eisenoxydoxyd		nicht bestimmt.
organische Substanz	1) löslich in Alkohol mit einem bituminös. Geruch, fettig beim Anfühlen; 2) löslich in Wasser und braun; 3) unlöslich in Folge der Zersetzung.	2,0 Gr.

Die unterschwefelichtsauren Salze wurden durch Calcination mit schwacher Salpetersäure oder besser mit salpetersauren Ammoniak in schwefelsaure verwandelt, und darauf ihre relative Menge durch die bekannten Methoden bestimmt.

Nach dieser Untersuchung ist die ursprüngliche Zusammensetzung:

Stickstoff . .	unbestimmte Menge.	
Kohlensäure, freie .	0,2 Gr.	
Hydrothionsäure, freie .	0,11 —	ungefähr 5 Cub. Zoll.
salzs. Natron . .	1,67 —	
— Kali — Bittererde .	Spuren.	
hydrothions. Natron .	0,63 Gr.	durch Hydrothions. 0,327.
— — Kalk .	0,39 —	
sauer kohlens. Natron, wasserleer	2,07 —	
— — Kalk .	4,30 —	
— — Bittererde .	Spuren.	
phosphors. Natron oder Kalk	Spuren.	
Kiesel- und Alaunerde .	1,20 Gr.	
Schwefeleisen . .	nicht bestimmt.	
organische Substanz, von fetter und eyweißartiger Natur .	2,00 Gr.	

Aus diesen beiden Versuchen ergiebt sich, daß in dem Wasser des Waschplatzes, worin man keine Spuren von Sulfaten wiederfindet, diese Salze entweder durch die organischen Substanzen oder durch die Seife zersetzt und zu andern Verbindungen umgebildet sind, wodurch das Wasser andere Eigenschaften erhalten muß. Das vor der Vermengung im Waschplatze geschöpfte Wasser hatte, mit Seife versetzt, nach einigen Wochen einen deutlichen Geruch nach Schwefel erhalten, ohne Zweifel durch die schon stattgefundene Zersetzung der schwefelsauren Salze. Diese Zersetzung muß in Beziehung auf die Menge des gebildeten Hydrosulfats sehr verschieden ausfallen und es wird schwer seyn, dem Schwefelwasser von Villazai einen bestimmten Platz unter den Mineralwässern anzuzeigen.

Diese merkwürdige Thatsache bestätigt die bei mehreren Schwefelwässern von mir aufgestellte Meinung, daß bei der Bildung des größten Theils der Schwefelwässer die freie Hydrothionsäure weniger durch Zersetzung von Kiesen als von Hydrosulfaten durch Kohlensäure entsteht.

In Beziehung auf obige Abhandlung von Henry über die Veränderung, welche das Wasser von Passy in den Krügen erlitten hatte und dessen Ansicht über die Bildung des Schwefeleisens durch Zersetzung der Schwefelsäure mittelst einer organischen Materie, welche Veränderung Viellard, Arzt zu Passy, schon beobachtet und ebenfalls der Einwirkung der organischen Substanz auf die Sulfate zugeschrieben hat, theilt Vauquelin*) folgende Beobachtungen mit.

Im Jahre 1823 untersuchte ich ein Mineralwasser von Bourbonne, welches in einigen Flaschen eine glänzend schwarze Substanz, Schwefeleisen, in anderen einen Niederschlag, Eisen-Peroxyd, abgesetzt hatte.

Das Wasser über den schwarzen Bodensatz enthielt noch Hydrothionsäure, das andere aber keine Spur davon, sondern Schwefelsäure.

Außer dem Schwefeleisen, kohlens. Kalk, Kieselerde und der animalischen Substanz hielt es kohlens. Natron, kohlens. Kali und animalische Substanz gelöst.

Um die Bildung des Schwefeleisens unter diesen Umständen kennen zu lernen, haben wir folgende Versuche angestellt: 1) zwei Decigrammen fein pulverisirter Eisenfeile wurden mit einem halben Liter Wasser, das mit Hydrothionsäure gesättigt war, unter öfterem Umschütteln 24 Stunden in Berührung gebracht, und darauf abfiltrirt. Die Flüssigkeit lief anfangs hell und farblos ab, erhielt

*) Journal de Pharm. XIII. 265.

aber bald einen Stich ins Schwarze, welcher immer zunahm. Es scheint, das die Entwickelung dieser Farbe auf die Berührung der Luft beruht und nicht auf die Verdunstung der Hydrothionsäure; denn hierfür findet das Phänomen zu schnell statt. Diese Flüssigkeit wurde in dem Augenblicke, wo sie vom Filter abtropfte und ehe sie gefärbt war, durch Galläpfelinfusum nicht verändert, obgleich Eisen darin vorhanden war.

2) Wir ließen Eisen in mit Kohlensäure geschwängertem Wasser auflösen, so daß noch freie Kohlensäure in der Lösung zurückblieb, und setzten dann mit Hydrothionsäure gesättigtes Wasser hinzu, welches unmittelbar keine Wirkung hervorbrachte; als aber das Gemenge der Luft ausgesetzt wurde, erhielt es nach einigen Stunden eine schwarze Farbe. In einer von atmosphärischer Luft befreiten Flasche schwärzte es sich nicht.

Nach diesen Versuchen kann man annehmen, daß das Eisen in dem Mineralwasser ursprünglich durch die Kohlensäure und vielleicht auch mit Hülfe der Hydrothionsäure sich aufgelöst befand. Durch die porösen Korkstöpsel entweicht aber ein Theil der Kohlensäure und auch etwas Hydrothionsäure, während der zurückgebliebene Theil sich mit dem Eisen verbindet, und wenn die Menge dieser Säuren nicht mehr hinreichend ist, um das Eisen gelöst zu halten, wird sich Schwefeleisen niederschlagen.

In die Flaschen, worin sich der gelbe Bodensatz fand, muß wahrscheinlich so viel Luft eingedrungen seyn, daß dieselbe hinreichend war, das Schwefeleisen zu zersetzen und den Schwefel zu oxydiren, weil das Wasser Schwefelsäure enthält.